

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

11000 U.S. PTO  
09/902256  
07/11/01

In re application of :  
Hisashi ICHIMURA et al. :  
Serial No. [NEW] : Attn: Application Branch  
Filed July 11, 2001 : Attorney Docket No. 2001-0969

#3

ANIMAL FIBER SUPERIOR IN SHRINK  
PROOFING AND METHOD FOR  
PREPARATION THEREOF

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED  
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE  
FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT  
ACCOUNT NO. 23-0975.

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents,  
Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the dates of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 225174/2000, filed July 26, 2000, and Japanese Patent Application No. 057004/2001, filed March 1, 2001, as acknowledged in the Declaration of this application.

Certified copies of said Japanese Patent Application are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Hisashi ICHIMURA et al.

By Matthew Jacob  
Matthew Jacob  
Registration No. 25,154  
Attorney for Applicants

MJ/pjm  
Washington, D.C. 20006-1021  
Telephone (202) 721-8200  
Facsimile (202) 721-8250  
July 11, 2001

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1000 U.S. PTO  
09/902256  
07/11/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-225174

出 願 人

Applicant(s):

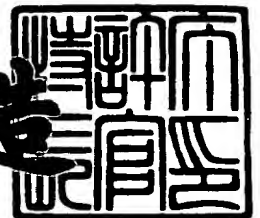
倉敷紡績株式会社



2001年 5月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3043517

【書類名】 特許願

【整理番号】 171762

【提出日】 平成12年 7月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D06B 1/00  
D06B 5/00  
D06B 23/20  
D06M 11/34  
D06M101:12

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県葉栗郡木曽川町黒田 2 5 - 1 倉敷紡績株式会社  
木曽川工場内

【氏名】 市村 恒

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県葉栗郡木曽川町黒田 2 5 - 1 倉敷紡績株式会社  
木曽川工場内

【氏名】 梅原 亮

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県葉栗郡木曽川町黒田 2 5 - 1 倉敷紡績株式会社  
木曽川工場内

【氏名】 唐川 忠士

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市下木田町 1 4 番 5 号 倉敷紡績株式会社  
技術研究所内

【氏名】 大島 邦裕

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市下木田町 1 4 番 5 号 倉敷紡績株式会社  
技術研究所内

【氏名】 中瀬 一博

【特許出願人】

【識別番号】 000001096  
【住所又は居所】 岡山県倉敷市本町 7 番 1 号  
【氏名又は名称】 倉敷紡績株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100103115  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 北原 康廣

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0000579

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 獣毛繊維の防縮加工方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 a) 獣毛表皮細胞中の-S-S-結合（シスチン結合）を低次の酸化状態へ一次酸化処理する第 1 の工程、

b) 一次酸化された-S-S-結合を、ジ-、トリ-またはテトラ-酸化状態のいずれか 1 種または 2 種以上の高次酸化状態へ酸化処理する第 2 の工程、および

c) 上記ジ-、トリ-またはテトラ-酸化状態の-S-S-結合を、還元切断処理する第 3 の工程、を含む獣毛繊維の処理方法。

【請求項 2】 a) 獣毛繊維のシスチン-S-S-結合を酸化する能力のある酸化剤により、獣毛表皮細胞中の-S-S-結合を一次酸化処理する第 1 の工程、

b) 一次酸化された-S-S-結合をオゾンにより、ジ-、トリ-またはテトラ-酸化状態のいずれか 1 種または 2 種以上の高次酸化状態へ酸化処理する第 2 の工程、および

c) 上記高次酸化状態の-S-S-結合を還元切断処理する第 3 の工程、を含む獣毛繊維の処理方法。

【請求項 3】 酸化剤が過硫酸、過酢酸、過蟻酸、これらの過酸の中性塩、酸性塩、過マンガン酸カリウム、過酸化水素からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の混合物である請求項 2 に記載の獣毛繊維の処理方法。

【請求項 4】 第 1 の工程をパッド・スチーム法によって行う請求項 2 または 3 に記載の獣毛繊維の処理方法。

【請求項 5】 オゾンによる酸化処理を、オゾン を 5 ミクロン以下の超微細気泡として含んだ水性オゾン処理液を該オゾン処理液中で獣毛繊維に吹き付けて行う請求項 2 ～ 4 のいずれかに記載の獣毛繊維の処理方法。

【請求項 6】 獣毛繊維が獣毛を主成分とする布帛またはスライバーとして用いられる請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の獣毛繊維の処理方法。

【請求項 7】 獣毛繊維が、羊毛、モヘア、アルパカ、カシミア、ラマ、ビキューナ、キャメル、アンゴラからなる群から選ばれる請求項 1 ～ 6 のいずれか

に記載の獣毛繊維の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、獣毛繊維に防縮性と抗ピリング性を付与する処理方法に関するものである。

【0002】

獣毛繊維は、その羊種によって特有の風合いを有し、生分解性機能があり、吸湿性、放湿性、保温性、難燃性、染色性に優れ、更に撥水性を備えた特異な繊維である。繊維物性の面からも、着用に耐える適度な繊維強・伸度があり、摩擦強度も高く古来より珍重されてきた特有の繊維である。しかし、獣毛繊維の表皮組織構造に由来する洗濯時におけるフェルト性や、着用時におけるピリング性は、衣料用繊維としては好ましくない性質である。そのため表面の改質研究が、防縮加工を中心として古くから行われ、それに付随して抗ピリング加工も行われてきた。しかし、それらはいずれも、獣毛繊維の本来の性質である撥水性を犠牲にした改質方法であった。獣毛繊維の撥水性膜は、吸湿性や放湿性に影響を与え、水の吸着や脱着に伴う熱移動の制御機関であり、保温性や快適性にも影響を及ぼすものである。換言すれば従来の防縮加工製品は、洗濯による縮みは防止できるが、保温性や快適性に欠けるものであった。代表的な防縮加工としては、塩素剤を用いる防縮加工方法があり、獣毛繊維の表皮組織を親水化して、その組織をソフト化或いは除去して防縮性を付与し、更に耐洗濯性を高めるためにポリアミドエピクロロヒドリン樹脂（ディック・ハーキュレス社製、ハーコセット樹脂）で表皮組織を被覆する、いわゆるクロリン・ハーコセット防縮加工方法がある。この方法が現在世界中に普及し、一応羊毛の防縮加工方法として完成されたものとなっている。

【0003】

しかし、近年世界的に広がった環境保全問題から、塩素剤や塩素含有樹脂を用いる防縮加工は、吸着性有機ハロゲン化合物（Adsorbable Organic Halides；AOX）の排出量が問題となり、現在塩素化剤を使用

しない新しい獣毛繊維の防縮加工方法の研究が行われている。しかし今だクロリン・ハーコセット防縮加工方法に代わる満足すべき方法は、開発されていない。

#### 【 0 0 0 4 】

特開昭 5 0 - 1 2 6 9 9 7 号公報は、羊毛スライバーに酸類または酸性塩類の水溶液を浸漬して圧搾ロールで脱液し、予めオゾン濃度 3 5 . 5 m L / L のオゾン含有ガスを充填させた密閉室に入れ、更に新しいオゾン含有ガスを送入しながら、5 0 ° C にて 1 0 分間処理する方法により、羊毛の風合いおよび強度を悪化させることなく、羊毛の染色性および防縮性、羊毛-合繊混毛品の抗ピリング性を向上させる方法を開示している。しかしこの方法では、羊毛の防縮加工の主役を演じるシスチン架橋結合 ( - S - S - ) への酸化のみで、還元処理は行われていない。羊毛の場合この還元処理によって、はじめて - S - S - 結合は切断され、羊毛に満足すべき防縮性を付与することができるのであるが、開示された方法では、十分な防縮性、抗ピリング性は得られない。又、オゾンガス雰囲気中での処理のため密閉系であり、オゾンガスの分子運動による暴露であるため、羊毛処理量が大量になった場合、オゾンガスの暴露斑は避けられず、これが直接処理斑となり均一な羊毛の防縮、染色は得られない。且つ、密閉系の処理のため生産性が低く、処理装置から直接オゾンガスが漏れた場合、作業環境の悪化、環境負荷が大きいため工業化が難しい方法である。

#### 【 0 0 0 5 】

特開昭 5 5 - 1 4 2 7 5 9 号公報は、繊維をオゾン・スチーム混合体で処理する方法と装置が開示されている。この方法は、排気装置を備えた特殊処理装置内に巡回するベルト・コンベアに蛋白質の動物繊維からなる梳毛ニッテッド・ファブリックをつるし、その装置内にスチームを導入して 7 9 ° C に上げ、ファンを始動させオゾン・空気混合体 ( オゾン導入量 : 3 . 4 g / 分 ) を導入して、8 . 2 5 分滞留させて防縮性を付与する方法である。この方法も、オゾン酸化のみで還元処理を施していない。従って、付与された防縮性も満足すべきものではなく、又、装置的にもオゾンガス漏れし易く、作業環境の悪化を招く。

#### 【 0 0 0 6 】

特開平 3 - 1 9 9 6 1 号公報では、酸化剤としてオゾンを用いる獣毛の防縮加

工方法を開示している。水浴中でオゾンガスをガラスフィルターを通して微細気泡にし、その気泡を獣毛に接触させることを記載しているが、繊維集団の細部までオゾンガスの気泡を到達させるには、ガラスフィルター程度の気泡では、気泡が大きすぎるため、繊維集団の表面のみを処理する程度である。防縮された羊毛繊維 90%、未防縮羊毛繊維 10% 程度混入した羊毛製品を洗濯すると、未防縮羊毛製品と同程度フェルト収縮することが経験的によく知られているが、この方法では羊毛へのオゾンガスの暴露斑が処理斑となり、この斑が原因で十分な防縮性は得られない。

## 【 0 0 0 7 】

特開平 1 0 - 7 2 7 6 2 号公報では、オゾンと酸素もしくは空気とからなるオゾン含有気体を水に直径 0.08 mm 以下の気泡の形で分散させたオゾン水に、繊維をトウや糸、織物、編物等の形態で浸漬する方法を開示している。オゾン含有気体を水に導入して気泡を形成させ、この気泡をラインミキサーを通過する際に内部の突起に衝突させて砕き、直径 0.08 mm 以下の微細な気泡にして水に対する溶解度を高め、高濃度のオゾン水にする方法が記載されている。これは、あくまで、オゾン水を用いたレーヨンその他の繊維の処理方法である。

## 【 0 0 0 8 】

本発明は、塩素剤や塩素含有樹脂を使用することなく、獣毛繊維からなるスライバーを、先ず、獣毛繊維のシスチン-S-S-結合を酸化する能力のある酸化剤で一次酸化させ、次いでラインミキサーを用いてオゾン・酸素混合気体を水中で 5 ミクロン以下の超微細気泡にした状態で、この気泡を前もって一次酸化した獣毛繊維に一定時間衝突させて、液中で気相酸化反応させることにより、羊毛のシスチン結合を高次酸化状態に酸化する。次いで高次酸化された獣毛に還元処理を施すことによって、シスチン架橋結合(-S-S-)を切断し、獣毛繊維のスライバーに連続的に防縮加工と抗ピリング加工を付与できることを見出したことに基づいてなされたものである。

## 【 0 0 0 9 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、塩素剤や塩素を含む樹脂を使用せずに、且つ風合いや撥水性を損な



うことなく、高度の防縮性と抗ピリング性とを同時に付与する方法を提供するものである。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、a) 獣毛表皮細胞中の  $-S-S-$  結合（シスチン結合）を低次の酸化状態に一次酸化処理する第1の工程、

b) 一次酸化された  $-S-S-$  結合を、ジ-、トリ-またはテトラ-酸化状態のいずれか1種または2種以上の高次酸化状態へ酸化処理する第2の工程、および

c) 上記ジ-、トリ-またはテトラ-酸化状態の  $-S-S-$  結合を、還元切断処理する第3の工程、を含む獣毛繊維の処理方法に関する。

特に、本発明は、a) 獣毛繊維のシスチン  $-S-S-$  結合を酸化する能力のある酸化剤により、獣毛表皮細胞中の  $-S-S-$  結合を一次酸化処理する第1の工程、

b) 一次酸化された  $-S-S-$  結合をオゾンにより、ジ-、トリ-またはテトラ-酸化状態のいずれか1種または2種以上の高次酸化状態へ酸化処理する第2の工程、および

c) 上記高次酸化状態の  $-S-S-$  結合を還元切断処理する第3の工程、を含む獣毛繊維の処理方法に関する。

詳しくは、本発明は、第1の工程をパッド・スチーム法によって行う上記獣毛繊維の処理方法に関する。

また詳しくは、本発明は、オゾンによる酸化処理を、オゾンを5ミクロン以下の超微細気泡として含んだ水性オゾン処理液を該オゾン処理液中で獣毛繊維に吹き付けて行う上記獣毛繊維の処理方法に関する。

【 0 0 1 1 】

本発明において、シスチン結合 ( $-S-S-$ ) の一次酸化状態、即ち低次の酸化状態とは、モノ酸化 ( $-SO-S-$ )、ジ-酸化 ( $-SO_2-S-$ ) またはこれらの混合された状態をいう。中でも特にモノ酸化状態に富んだ状態を言う。また高次酸化状態とは、ジ-酸化、トリ-酸化 ( $-SO_2-SO-$ )、テトラ-酸化 ( $-SO_2-SO_2-$ ) またはこれらの混合した状態を言う。

モノ酸化状態では還元剤による-S-S-結合の切断は容易でなく、時間を要するが、ジ-、トリ-またはテトラ-酸化状態では比較的容易に切断されることが知られている。

## 【 0 0 1 2 】

本発明は、獣毛繊維の表皮部分のみのシスチン結合を効率よく、即ち斑なくかつ短時間で切断するために、獣毛繊維を獣毛繊維のシスチン-S-S-結合を酸化する能力のある酸化剤によりパッド・スチーム処理して一次酸化処理する第1の工程と、水性処理液中で5ミクロン以下の超微細気泡としてのオゾンを含む水性処理液を吹き付けて高次酸化を行う第2の工程を含む2段階酸化を行うことを特徴とする。

## 【 0 0 1 3 】

獣毛繊維への種々の酸化方法を比較考察すると、

A) オゾン処理のみで酸化する場合、

1) オゾンは水に対する溶解度は極めて低く、0℃で39.4 mg/L、25℃で13.9 mg/L、60℃で0 mg/Lであり、獣毛スライバーの連続処理という観点からは、処理時間が長くなり連続処理には適さない。2) オゾンが溶解した大量の水溶液が必要である。3) 高濃度のオゾン発生装置が必要になり、設備投資がかさむ。4) 高濃度のオゾンガスを使用する場合、排ガスや現場での作業環境に細心の注意が必要になる。

## 【 0 0 1 4 】

B) 過硫酸水素カリウム等の酸化を浸漬方法とパッド・スチーム方法とで比較した場合、

1) 獣毛繊維の分子鎖の安定化の結合の一つにイオン結合( $-NH_3^+ -OOC-$ )があり、過硫酸水素カリウムのような薬剤は、浸漬方法では、温度と時間をかけて反応させることから、酸性染料のように繊維内部まで浸透、拡散し、繊維全体が酸化されて、-S-S-結合は切断し、強度、伸度等が低下し、防縮効果は得られない。

2) 一方、過硫酸水素カリウムをパッド・スチームのみで獣毛繊維を酸化する方法では、パッディング操作は、常識的に獣毛繊維と過硫酸水素カリウムが反応

しないような条件で浸漬するものである。そのために、過硫酸水素カリウム（水溶液の安定化温度、20℃以下）の水溶液の温度を下げ、冷温で浸透剤を用いて、短時間（2～3秒）該水溶液に浸漬したのち、直ちにマングルで絞り、獣毛繊維に一定量の過硫酸水素カリウムを含蓄させた状態とし、次に、これをスチーミングして熱を加えることにより、該薬剤が獣毛繊維に含蓄した場所でのみ反応させることができる。この方法では、獣毛繊維の表皮組織は内部組織よりも-S-S-含量が多く硬い組織であることもあいまって、該繊維の内部まで侵されず、表層酸化のみに終わり、内部組織は保護され、本発明の目的である表皮組織の改質である防縮性、抗ピリング性付与に貢献することになる。

## 【0015】

C) 過硫酸水素カリウム等の酸化剤による前処理後オゾン処理を行う場合、

1) ひとたび一次酸化された獣毛は、容易に迅速にオゾンで酸化され、短時間で獣毛への酸化は終了し連続処理が可能となる。2) 前もって一次酸化しているため、低濃度のオゾンで十分酸化反応は促進され、そのため、低濃度のオゾン発生装置で十分、獣毛スライバーの連続処理が可能とる。3) 低濃度のオゾン発生装置のため、作業環境を悪化させない。4) 低濃度のオゾン発生装置のため、設備投資が小額ですむ。

以上のように、本発明の2段階酸化方法は、酸化剤またはオゾンの一方だけによる酸化処理では得られなかった予想されない効果的な酸化が可能となった。

## 【0016】

このように本発明は、獣毛繊維の高次酸化とそれに続く還元処理を受けて均一にシスチン結合が切断され、その結果、均一に防縮および抗ピリング特性が付与された獣毛繊維を、連続工程によって得るものである。こうして得られた処理獣毛繊維は、該繊維の最表面を構成している撥水性を帯びた炭素数の多い脂肪酸類、特にエイコサン酸が、エピクチクル層（シスチン含量12%）とチオエステル結合で結ばれ、更に、その下部に隣接したエキソクチクルa層（シスチン含量35%）とが一体的な構造をなし、表皮（クチクル）全体の厚さに対して約20%の厚さを占め、この組織内に、表皮（クチクル）全体のシスチン含有量に対して約70%にも及ぶシスチン結合が集中して分布している。その残りの約30%は

、エキソクチクル b 層（シスチン含量 1 5 %）とエンドクチクル（シスチン含量 3 %）とであると言われている。酸化剤の種類にもよるが、過硫酸水素カリウムを用いた酸化処理では、エキソクチクル b 層が選択的に攻撃され、組織構造的に硬い構造のエピクチクル・エキソクチクル a 層の一体的な構造体は温存される結果、撥水性を帯びたエイコサン酸も温存され、該繊維全体の撥水性が保たれ繊維強度も保持される。一方、獣毛繊維に塩素剤や過酸化水素で処理すると、エピクチクル・エキソクチクル a 層の一体的な構造体が直接攻撃され、特に、エピクチクルの損傷が激しく、この現象は電子顕微鏡観察からも認められている。

【 0 0 1 7 】

#### 【発明の実施の形態】

獣毛繊維は、表皮、皮質組織から構成され、本発明で取り扱う組織は、主に表皮組織の化学的改質方法である。表皮即ち、スケール（クチクル）は、屋根瓦のように入り込み、一片のスケールは各層からなる組織で構成されている。即ち、最表面はエピクチクル（シスチン含量 1 2 %）であり、エピクチクルは更にその外側表面を、撥水性を有する脂肪酸（エイコサン酸）と隣接のポリペプチド鎖の - S H 残基との間でチオエステル結合した 0 . 9 n m の厚さの膜で覆われ、一方エピクチクルの下部側は、エキソクチクル a 層（シスチン含量 3 5 %）、エキソクチクル b 層（シスチン含量 1 5 %）、その下部に低シスチン含量のエンドクチクル（シスチン含量 3 %）と表皮相互および表皮 - 皮質組織を接合するセメント質（シスチン含量 1 %）から構成させている。

【 0 0 1 8 】

本発明は、獣毛繊維を一次酸化する第 1 の工程とこれを高次酸化する第 2 の工程を含む 2 段階酸化するところに特徴がある。

これを詳しく説明すると、まず獣毛繊維の主として - S - S - 結合を酸化する能力のある酸化剤を用い、その酸化剤の種類にもよるが、パッド（含蓄）・スチーム（反応）方法、場合によっては、パッド・ストアー（室温放置反応）で前酸化する。過硫酸水素カリウムを用いる場合は、パッド・スチーム方法で前酸化して、エピクチクルとそれに隣接したエキソクチクル a 層と言われている組織の下部、即ち、エキソクチクル b 層を前もって一次酸化する（第 1 工程）。エピク

チクル部分の組織はシスチン-S-S-架橋密度が非常に高く、組織が非常に硬く獣毛繊維の内部を保護しており、耐薬品性、耐摩耗性を示し、6N-塩酸により酸加水分解しても最後に分解される組織は、このエピクチクル部分である。それ故に、エピクチクルは抵抗膜として組織学では取り扱われている。

## 【0019】

次いで、オゾン発生装置から製造されたオゾン・酸素の混合ガスを液循環ポンプに吹き込み、更にラインミキサーを通してオゾンを5ミクロン以下の超微細気泡として含有する水性オゾン処理液を調製し、この液を、一次酸化された獣毛繊維に水中で吹き付けて衝突させ、前もってシスチン-S-S-結合が酸化されたエキソクチクルb層部分を優先的に、迅速にオゾン酸化して高次酸化状態にする。

次に、還元剤例えば、亜硫酸塩で還元処理して、シスチン(-S-S-)結合を切断して、エキソクチクルb層のシスチン架橋密度を低下させ、水に対する膨潤化、流動化、可溶化を促進させ、一部の蛋白質を該繊維外に流出させる。

## 【0020】

獣毛繊維のフェルト化現象は、表皮組織のエキソクチクルb層とエンドクチクルのバイラテラル性に依存する。即ち、表皮組織の大半は、エキソクチクルa層、b層とエンドクチクルとであるがエキソクチクルa層は、エピクチクルと一体的な組織構造をしており、実質的には、フェルト化現象はエキソクチクルb層とエンドクチクルに依存する。エキソクチクルb層のシスチン含量は15%でありエンドクチクルは3%である。獣毛繊維を水に浸漬すると、シスチン架橋密度の低いエンドクチクルは水膨潤して膨らみ、その結果、獣毛繊維のスケール(鱗、クチクル)は底部から押し上げられるようにして隆起し、スケールの先端が立ち上がり、繊維と繊維が絡み合う結果となって、フェルト化する。

## 【0021】

本発明は、このエキソクチクルb層のシスチン架橋密度を、前酸化、オゾン酸化、亜硫酸塩による還元処理を施すことによって低下させ、エンドクチクルの水膨潤と同程度にして、エキソクチクルb層とエンドクチクルとのバイメタル的機能を失わせ、獣毛繊維を水に浸漬してもスケールの先端が立ち上がらず、縮みが

発生しない。且つ、エピクチクル層とその表面を覆うエイコサン酸チオエステルが依然として温存されているため、撥水性を損なうことなく、高度の防縮性を付与する方法を見出し、更に、該繊維にスケールが温存されていることから、スケールを剥離した防縮加工方法やスケール表面を樹脂で被覆した防縮加工方法よりも、該繊維の単繊維引き抜き摩擦抵抗が高く、該繊維内での繊維移動が抑制され、それだけピリングしにくい結果となる。

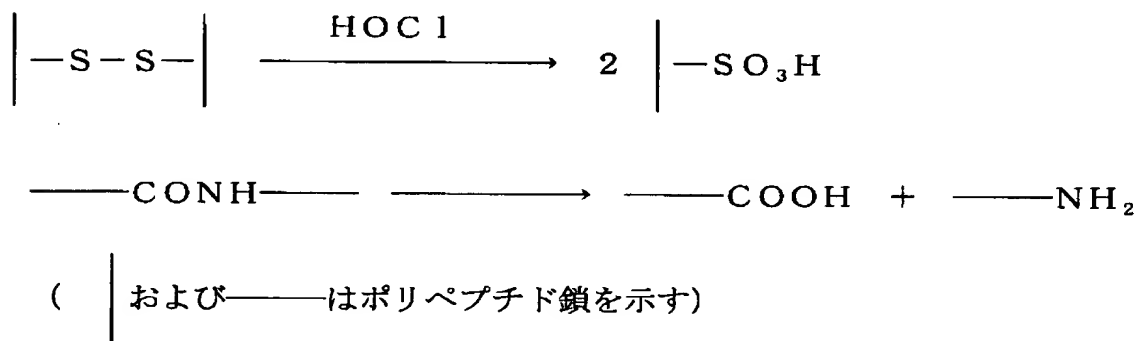
【0022】

これに対して、獣毛繊維の塩素化反応では、シスチン（ $-S-S-$ ）結合が酸化され、加水分解されてスルホン酸（ $-SO_3H$ ）となるが、シスチン結合の切断だけでなく羊毛繊維を構成するポリペプチド鎖を切断するため、繊維の引張強伸度を低下する。羊毛繊維の最表膜であるエイコサン酸と、ポリペプチド鎖中の $-SH$ 基との間で形成されたチオエステル結合組織をも破壊して、疎水性構造を親水性基に変換する。そのため、羊毛本来の撥水機能が失われる。

【0023】

塩素化反応による反応機構を次に示す：

【化1】



【0024】

本発明の処理方法における第1の工程は、オゾンによるシスチン結合の酸化のための前処理工程であって、獣毛繊維の $-S-S-$ 結合を酸化する能力のある酸化剤により、該繊維表皮組織中のシスチン結合を一次酸化して、実質的にモノ酸化状態とする段階である。通常、過硫酸水素カリウムを使用する場合、浸漬方法が採られるが、その場合は処理剤が繊維内部まで浸透し該繊維または繊維全体が酸化され、加水分解されてシスチン結合は切断され、強度および伸度等の物性の

低下をもたらす。それにもかかわらず、防縮効果も得られない。また、過硫酸水素カリウムをパッド（含蓄）・ストアー（室温放置）する方法では、反応温度が室温以上（実質では32℃）でないと該繊維と反応せず、表皮は十分酸化されない。本発明は、使用する酸化剤の種類およびその該繊維との反応性によって、処理条件を設定する必要があるが、過硫酸水素カリウムを使用する場合では、パッド（含蓄）・スチーム（熱を加えて反応する）方法が、該繊維の内部の酸化を防止しつつ、表皮部分のシスチン結合だけを酸化し、それによって後続するオゾンによる表皮部分の高次酸化を容易にしたものである。

## 【0025】

即ち、本発明の第1の工程では、酸化剤水溶液を入れた浴中に、浸透剤を入れ、浴温度をできるだけ室温以下の温度に調整し、獣毛繊維との液接触時間を数秒（2～3秒程度）になるようにパッド（含蓄）し、酸化剤水溶液が該繊維内部まで到達せず、しかも表皮に十分浸透した段階でパッド浴から取り出し、直ちに、マングルにかけて酸化剤水溶液の付着量を一定範囲となるように絞る。このように一定の酸化剤水溶液を含んだ該繊維を、次に繊維の乾燥を避けつつ一次酸化反応を促進するために、水蒸気中で95℃前後の温度で処理を行うものである。

ここで『パッドする』とは、単に繊維を浴中に入れて繊維中に液を浸漬するとは異なり、使用する酸化剤の獣毛繊維との化学反応性を考慮して、浸漬浴中では反応させないように含蓄させることである。反応し難い条件、即ち、浴中の酸化剤によって酸化分解しない浸透性の高い浸透剤を選択すること、浴中温度をできるだけ低温にして繊維との反応を抑制すること、数秒という短時間内に浸漬して絞ることを意味する。また使用する酸化剤としては、過硫酸、過酢酸、過蟻酸のような過酸類、これらの過酸の中性塩または酸性塩類、または過マンガン酸カリウム、過酸化水素等が好ましく、これらを1種または2種以上の混合物として用いることができる。

## 【0026】

本発明の処理方法における第2の工程は、酸化剤によって一次酸化された獣毛繊維をオゾンにより高次酸化する段階である。通常、オゾンによる酸化では長時間を要し、シスチン結合を切断するに十分な酸化状態に持っていくことは困難で

あった。即ち、獣毛繊維をオゾン酸化する場合、高濃度のオゾンガスやオゾン水を用いて、10分ないし30分間処理する必要がある、そのような条件では、連続処理は不可能であった。これに対して本発明では、前処理方法として第1工程で一次酸化しておく、およびオゾンを特定の状態にするとともに、繊維への接触方法を工夫することによってオゾンによる高次酸化を容易に、且つ短時間で可能にしたものであり、それによって連続処理工程が可能となった。

即ち、本発明は、オゾンを5ミクロン以下の超微細気泡として高濃度で水中に分散させるものであり、更にこのような状態でオゾンを含有するこの水性処理液を獣毛繊維に吹き付けて、気相オゾンによる気固反応させることを特徴とするものである。

ラインミキサーから出た5ミクロン以下の超微細気泡を多孔性のサクシオン・ドラム面に収集させる超微細気泡飛散防止装置を開発して、超微細気泡を繊維に衝突させる回数を増やしたことも本発明を完成させることに貢献した。

#### 【0027】

水中に分散された気泡状態のオゾンによって酸化処理するに当たっては、一般に気泡が水中に存在すると、繊維への液の濡れを妨害し液の浸透に悪影響を及ぼすものである。本発明ではこの障害を解決する手段として、先ず、獣毛繊維のスライバーをロータリー・ギルで十分開繊して薄い帯状にし、多孔性のサクシオン・ドラム面上に巻き付け、オゾン・酸素混合ガスをラインミキサーを用いて5ミクロン以下の超微細気泡とし、繊維と繊維との間にこの超微細気泡を貫通させるために、液をサクシオンして繊維への衝突回数を増加させ、もってオゾン酸化を促進する手段を採用している。

#### 【0028】

本発明を図1に示す工程に従って詳細に説明する。使用した獣毛スライバーは、例えば、25g/m程度のトップであり、9本の該トップをギルを用いて開繊して帯状にし、ドラフト倍率は、羊毛の繊度によって異なるが、1.4倍から4倍程度であり、好ましくは、1.66である。羊毛トップの供給速度は、0.2m/minから4m/minであり、好ましくは、0.5m/minから2m/minである。



## 【0029】

帯状に整形された羊毛トップは、酸化剤と浸透剤を含む水溶液に浸漬し、絞りマングルで絞る。酸化剤としては、過硫酸、過硫酸水素カリウム、過硫酸水素ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムのような過硫酸塩または酸性過硫酸塩、過マンガン酸カリウム、過酸化水素、過蟻酸またはその塩類、過酢酸またはその塩類等が例示できる。特に、好ましいのは、粒状であること、溶解し易いこと、溶解した水溶液が32℃以下の温度で貯蔵安定であることから過硫酸水素カリウム〔商品名「オキシソ」( $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 、活性組成として $\text{KHSO}_5$ で42.8%である)；デュポン社製〕である。浸透剤としては、酸化剤に対して安定であることから、「アルコポール650」(チバ・スペシャル・ケミカルズ(株)社製)が好ましい。酸化剤の濃度としては、酸化剤の種類によって異なるが、過硫酸水素カリウム「オキシソ」の場合、絞り率100%であれば、10g/L～50g/L、好ましくは、20g/L～40g/Lである。浸透剤は「アルコポール650」の場合、2g/L程度が適当である。パット液の温度としては、液中で反応させないためにできるだけ低温が好ましい。特に好ましいのは、15℃から25℃である。液のpHとしては、酸性側が好ましい。より好ましくは、pH2.0である。

## 【0030】

絞りマングルで絞った後、酸化剤を羊毛スライバーに反応させるのであるが、酸化剤の種類によって処理条件は異なる。例えば過マンガン酸カリ、過酸化水素、過蟻酸、過酢酸の場合は、これらの水溶液をパットした後、室温で放置させる方法がよい。放置時間は、酸化剤の種類と濃度によって異なるが、2分から10分程度でよい。また、例えば過硫酸水素カリウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムの場合は、これらの水溶液をパット後、常圧下のスチーミング処理して一次酸化反応を行わせるとよい。スチーミング条件としては、95℃で、5分から15分程度であり、好ましくは10分程度で十分、一次酸化は行われる。

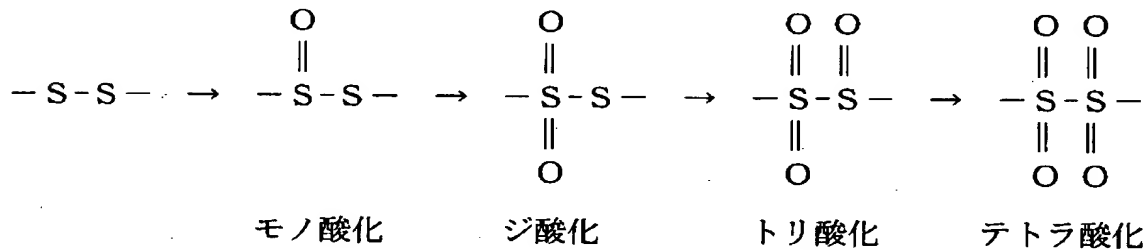
## 【0031】

獣毛繊維のひとつの特質は、シスチン(—S—S—)含量が表皮や皮質を構成

する各組織によって異なることである。本発明は、防縮性や、抗ピリング性を付与するために、特に表皮組織の改質を行うものである。シスチン結合  $-S-S-$  の酸化は、下記に示すように順々に進行し、加水分解や還元処理をして初めて  $-S-S-$  結合は切断され、最終的にスルホン酸 ( $-SO_3H$ ) となる。

【0032】

【化2】



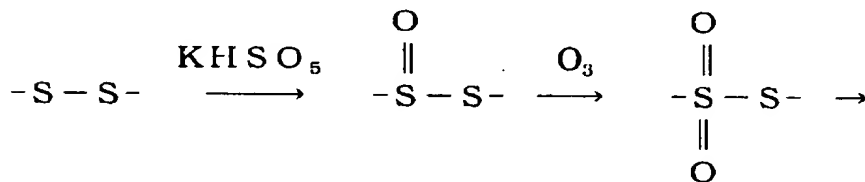
【0033】

本発明は、酸化剤、例えば、過硫酸水素カリウムによってバット・スチーム方法で反応させ、 $-S-S-$  結合を、実質的にモノ酸化状態までに止めておき、後の工程でオゾンを使用して更に高次酸化する点にある。

この操作を踏むことによって、次式

【0034】

【化3】



【0035】

で示すように、オゾン単独による酸化速度よりも、或いは、過硫酸水素カリウム単独よりも、前もって  $-S-S-$  結合を一次酸化しておき、次にオゾン酸化する方がオゾン酸化反応速度が著しく迅速になり、獣毛スライバーの連続処理が初めて可能になり、工業化に成功するに至った。

【0036】

本発明は、オゾン・酸素混合ガスを5ミクロン以下の超微細気泡として獣毛ス

ライバーに水中で吹き付けて衝突させ、気相反応を行うことを特徴とするものである。オゾン発生装置としては、発生速度  $250 \text{ g/hr}$  程度の発生装置（例えば、クロリン・エンジニアリング（株）製）で十分、獣毛スライバーの連続処理が可能であり、例えば、酸素ガスを  $40 \text{ L/min}$  の速度で発生装置に送り込み発生したオゾンガスは、混合ガス中質量濃度で  $6.5 \text{ wt\%}$ 、体積濃度で  $0.1 \text{ g/L}$  であり、一次酸化の程度その他によっても異なるが、ひとつの例では  $4 \text{ g/min}$  のオゾン・酸素混合ガスで処理する条件が最適であった。羊毛繊維に防縮性と抗ピリング性を付与するための供給量は、羊種にもよるが羊毛重量に対して、 $6\% \text{ owf}$  以下、好ましくは、 $1.5\% \text{ owf} \sim 5\% \text{ owf}$  が適当である。

## 【0037】

オゾンガスを効率よく羊毛に反応させるために、水中で出来るだけ微細な気泡にし、その気泡を羊毛に衝突させ、そこで酸化反応を起こさせることが本発明の特質の一つである。そのため、オゾンの水溶解度が非常に低いこともあいまって、羊毛の表皮組織のみを酸化させる結果となり、内部組織である皮質組織は保護され羊毛の表面改質効果は一段と高まる結果となる。オゾン・酸素混合ガスを  $5$  ミクロン以下の超微細な気泡にする方法としては、該混合ガスを水流ポンプに導入し、水圧を高めて円筒内の突起物にあてて泡を超微細気泡にする方法が好ましい。

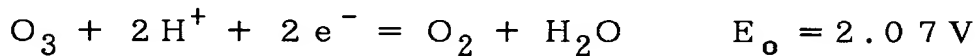
## 【0038】

ラインミキサーで製造された超微細気泡を集めて、帯状の羊毛スライバーに吹き付け衝突させるために、図2に示す特殊な装置を考案したことも本発明の特徴である。一次酸化処理された帯状の羊毛スライバー（2）をステンレス製のメッシュベルト（1）と（3）に挟み、サクション・ドラム（5）を備えたオゾン処理槽（9）に送り、ラインミキサー（13）から超微細気泡を帯状の羊毛スライバーに吹出口（6）を通して吹き付けるのであるが、この超微細気泡を帯状の羊毛スライバー上に集めるために、サクション・ドラムの外周に超微細気泡収集装置（4）を装填し、更に、サクション・ドラムの中心部（7）から超微細気泡を含む液をサクションして、帯状の羊毛スライバーに超微細気泡を衝突される方法である。オゾン発生装置（11）から製造されたオゾン・酸素混合ガスは水流が

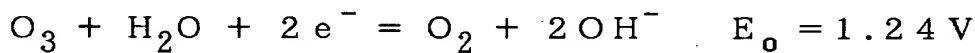
ンプ（１２）に導入して気液混合し、水圧を高めてラインミキサー（１３）に送り超微細気泡を製造して、ステンレス製のメッシュベルトに挟まれた帯状の羊毛スライバーに吹き付ける。更に、サクション口（７）からサクションする装置を用いることより、羊毛繊維の表層酸化を完成する。

【 0 0 3 9 】

オゾンは弗素に次ぐ強力な酸化剤であると言われているが、酸性側とアルカリ側では、その性質が異なる。即ち、酸性側では、



であり、アルカリ側では、



であり、酸性側の方が、酸化力は強く、またオゾンの水に対する溶解性は高く、半減期もはるかに長い。

（pH 10.5では半減期 1秒、pH 2.0では半減期 105秒）

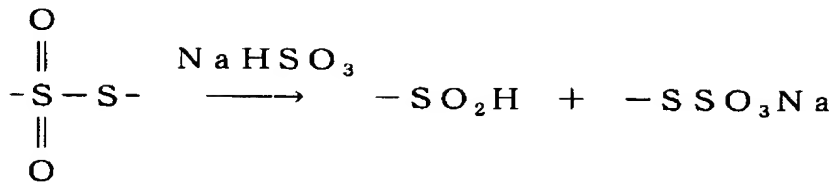
【 0 0 4 0 】

本発明は、pH 1.5からpH 2.5の酸性側で行い、好ましい条件としては、pH 1.7からpH 2.0がよい。オゾンは冷水中では溶解性は高いが、反応性は低い。反応性を高めるために処理温度を高める必要があるが、その温度範囲として、30℃から50℃がよいが、あまり温度が高くとオゾン・酸素の混合ガスの分子運動が高くなり、処理液槽から飛散することになる。特に好ましい温度は、40℃である。反応時間は、羊毛スライバーの供給速度、即ち、オゾン処理槽の液接触時間によって反応を制御することができる。スライバーの供給速度が0.5m/minの場合、接触時間は2分であり、速度2m/minの場合33秒となるが、反応時間の制御によって、防縮性の制御、抗ピリング性の制御が可能である。

【 0 0 4 1 】

オゾン処理槽でオゾン酸化された羊毛スライバーを還元剤で処理し、そこではじめて次式で示すように-S-S-結合が切断される。

## 【化 4】



## 【0042】

この方法では、表皮組織の内、特に、エキソクチクルb層が攻撃され、シスチン-S-S-架橋密度が低下して水に対する膨潤性が増し、エンドクチクルと同程度の水膨潤性になるため、獣毛繊維のスケールのバイメタル特性は失われ、水中でのスケールの立ち上がりを防止することになる（図4～6参照）。このため羊毛の特質である撥水機能は失われることなく、撥水性を保持したままで、高度の防縮性と抗ピリング性を付与することができる。還元剤としては特に限定されないが、亜硫酸塩が好適である。亜硫酸塩の中では酸性亜硫酸ナトリウムNaHSO<sub>3</sub>（pH5.5）よりも亜硫酸ナトリウムNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>（pH9.7）の方が好ましい。一次酸化およびオゾン酸化が酸性側で行われているため、還元処理をアルカリ側で処理することは中和処理の点からも好ましい。亜硫酸ナトリウムの濃度としては、10g/Lから40g/Lの範囲が好ましいが、特に、20g/L付近が好ましい。温度としては、35℃から45℃が好ましいが、特に40℃付近が好ましい。

## 【0043】

残留亜硫酸塩を除去するためにも、また、処理された羊毛から流出する蛋白質を除去するためにも、水洗をオーバー・フローしながら2工程で行うことが好ましい。温度は、40℃程度で行うことがよい。

## 【0044】

水洗後、羊毛スライバーの風合いや紡績性を考慮して、柔軟剤や紡績油剤を最終槽に添加してもよい。例えば、

1g/L アルカミン CA New

（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、および

1g/L クロスルーベ GCL （クロスフィールズ／ミキ（株）社製）

を添加して40℃で処理することもできる。

【0045】

乾燥は、熱黄変性を避けるために、サクシヨン式乾燥機で80℃前後の比較的低い温度で乾燥するのが好ましい。

【0046】

【実施例】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものでなく、前述の趣旨に適合する範囲で適当に変更して実施することは、いずれも本発明の技術範囲に含まれる。

#### 実施例-1

図1に記載した工程図に従って、羊毛スライバーを連続的に処理した。各工程、即ち、パッド処理槽、オゾン処理槽、還元処理槽、水洗処理槽、乾燥工程を通してのスライバーの走行速度は、2m/minであった。

〔パッド処理工程〕

オーストラリア産20.7ミクロンのメリノ種羊毛からなるスライバー（25g/m）9本をロータリ・ギルに送り、1.66倍にドラフトして羊毛スライバーを帯状に開織した。この帯状スライバーを下記の組成の水溶液にパッドし、マングルで絞った。

パッド水溶液組成：

40g/L濃度の過硫酸水素カリウム  $\text{KHSO}_5$

（デュボン（株）社製「オキシソ」）

2g/L濃度の湿潤剤「アルコポール650」

（チバ・スペシャル・ケミカルズ（株）社製）

処理条件：

接触時間； 2秒

温度； 常温

pH； 2.0

絞り率； 100%

マングル絞り後、スチーム処理工程に搬送した。

【0047】

〔スチーム処理工程〕

帯状に湿漬した羊毛スライバーをコンベアー・ネット上で、下記の条件でスチーム処理した。

95℃、10min

スチーム処理後、オゾン処理槽に搬送した。

〔オゾン処理工程〕

スチーム処理したスライバーをサクション式オゾン処理槽に送り下記の条件でオゾン酸化を行った。

250g/hr オゾナイザー（クロリン・エンジニアリング（株）社製、「OZAT CFS-3」）を使用し、酸素源として酸素ポンプを用いた。

「オゾナイザーOZAT CFS-3」への酸素供給速度；40L/min

オゾン発生質量濃度； 6.5wt%

オゾン発生体積濃度； 0.1g/L

オゾン発生量； 4g/min

見掛けの羊毛へのオゾン供給量； 1.48%owf

$$25\text{g/m} \times 9 \times 1/1.66 = 135.5\text{g/m wool}$$

$$135.5\text{g/m} \times 2\text{m/min} \times \text{接触時間 } 0.55\text{min (33sec)} = 149.05\text{g wool}$$

$$4\text{g/min}(\text{O}_3) \times 0.55\text{min} = 2.2\text{g O}_3$$

$$2.2\text{g}/149.05 \times 100 = 1.48\% \text{ owf } \text{O}_3$$

【0048】

発生したオゾンガスを、揚水量80L/minからなる4つのポンプから各々4つのラインミキサーに送った。各々のラインミキサーのオゾン吹込量は、10L/minであり、合計、40L/minであった。図2に示す超微細気泡飛散防止装置を用いて、超微細気泡をサクション・ドラム上の羊毛スライバーに吹き付けて衝突させ、更に、その回数を増加させるためにドラムの内部から処理液をサクションしてドラムの外側に循環させて、下記の条件でオゾン処理を行った。

オゾンの気泡； 5ミクロン程度の超微細気泡

処理温度； 4 0℃  
p H； 1.7 (硫酸調整)  
接触時間； 3 3 秒

オゾン処理後、還元槽に搬送した。

【 0 0 4 9 】

〔還元処理工程〕

オゾン処理させた帯状のスライバーをサクシオン式還元処理槽で、下記の条件で処理した。

2 0 g / L； 亜硫酸ソーダ  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   
p H； 9.7  
温度； 4 0℃  
接触時間； 3 3 秒

還元処理後、水洗槽に搬送した。

【 0 0 5 0 】

〔水洗処理槽〕

還元処理された帯状のスライバーをサクシオン式水洗処理槽中で、4 0℃の温水で3 3 秒間処理した。水洗後、更に、水洗処理槽に搬送した。

〔水洗処理槽〕

帯状のスライバーをサクシオン式水洗処理槽で、4 0℃の温水で3 3 秒間処理した。水洗後、後工程に必要な紡績油剤、柔軟剤を付与するため、最終槽に搬送した。

【 0 0 5 1 】

〔紡績油剤・柔軟剤処理工程〕

水洗された帯状のスライバーを下記処理剤の入ったサクシオン式処理槽で4 0℃の温水で3 3 秒間処理した。

処理剤

- 1 g / L 濃度の「アルカミン CA New」  
(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、および
- 1 g / L 濃度の「クロスルーベ GCL」



(クロスフィールズ／ミキ(株)製)

油剤処理後、乾燥機に搬送した

〔乾燥工程〕

乾燥は、サクシオン式熱風乾燥機を用い、80℃で乾燥した。

【0052】

処理された帯状のスライバーをギル掛けし、Z500×S300の撚りで2／48Nmのメリヤス糸に紡績し、糸の強度、伸度を調べ、カバー・ファクター（CF）0.41の密度に編み立てて、キュウベックス（Cube x）洗濯試験機で1時間及び3時間連続洗濯し、更に、CF 0.41に編み立てた編地を用いて、ICIピリング試験機を用いて、5時間ピリング試験を行った。処理された羊毛繊維の性能を更に調べるために、日立S-3500Nによる羊毛表面の電子顕微鏡観察を行った。処理羊毛の撥水機能を調べるために、スライバーをギル掛けて開繊し、処理、未処理のスライバーをそれぞれ1gをサンプリングし、1リッターのビーカーに蒸留水800mLを入れ水面に浮べて沈降状態を観測した。これ等の結果を表1、図4～6に示す。

【0053】

処理された羊毛スライバーは、ソフトで白く、防縮性もウール・マーク洗濯機洗い基準の面積収縮率の基準に合格しており、ICIピリング試験においても、4級の抗ピル性を示していた。1gのサンプルの沈降状態を観察したところ、未処理羊毛、オゾン処理羊毛とも一昼夜放置しても沈降せず、ビーカーの水面上に浮んでいたが、塩素化樹脂方法（クロリン・ハーコセット方法）で処理された羊毛は、2～3分放置するだけでビーカーの水面下に沈んでいた。獣毛繊維の特質の一つは、撥水機能が天然的に備わっている点であるが、本発明は天然羊毛の持つ撥水機能を損なうことなく、防縮性を付与することのできる画期的な実験結果であった。従来の防縮方法は、塩素処理を施しハーコセット樹脂（ポリアミドエピクロロヒドリン）で羊毛表面を被覆する方法が主流であるため、防縮性は得られるものの、撥水性機能が失われて濡れ易く、水の高い熱伝導率のため、体温を奪い着用者に冷え感を与えるものであった。湿潤状態の電子顕微鏡観察することのできる日立S-3500Nを用いて処理羊毛の羊毛表面を観測した所、羊毛の

スケールは立ち上がっておらず、即ち、摩擦係数の異方性（D. F. E.）がなく、一方、未処理羊毛では、湿潤した水によって羊毛のスケールは立ち上がり、これがフェルト化の原因となっている。従って、本発明は、水中で羊毛のスケールを隆起させない防縮加工方法である。

【 0 0 5 4 】

#### 比較例－ 1

オーストラリア産メリノ種羊毛 2 0 . 7 ミクロンのスライバー（2 5 g / m, 9 本、ドラフト率 1 . 6 6 倍）を用いて、実施例 1 の方法に従って、連続処理を行った。但し、超微細気泡飛散防止装置を用いるオゾン処理を省略した。この結果を表 1 に示す。処理羊毛は漂白されていたが、防縮性、抗ピリング性は未処理羊毛と同等であり、処理効果は、全くなかった。

【 0 0 5 5 】

実施例 1 と比較例 1 の比較から、前処理工程として、過硫酸水素カリウムで前処理した羊毛は、少量のオゾンで酸化が速やかに進行することが判明した。即ち、実施例 1 で例示した本発明は、少量のオゾンで羊毛繊維を改質して、防縮性、抗ピリング性を付与することができ、その結果小規模なオゾン発生装置で十分、処理効果を発揮し、設備投資の軽減や排ガス処理の軽減、作業環境の悪化を防ぐ画期的な方法である。

【 0 0 5 6 】

#### 比較例－ 2

オーストラリア産メリノ種羊毛 2 0 . 7 ミクロンのスライバー（2 5 g / m, 9 本、ドラフト率 1 . 6 6 倍）を用いて、実施例 1 の方法に従って、連続処理を行った。但し、過硫酸水素カリウムを用いる前処理を省略した。この結果を表 1 に示す。処理羊毛は、多少漂白されていたが、防縮性、抗ピリング性は全く未処理羊毛と同程度であった。

【 0 0 5 7 】

#### 実施例－ 2

実施例 1 の方法に従って、オーストラリア産メリノ種羊毛 2 0 . 7 ミクロンのスライバーを処理した。但し、羊毛スライバーの搬送速度を 0 . 5 5 m / m i n と

し、オゾン処理槽および各処理槽の羊毛スライバーの処理液の接触時間を2分とした。見掛けの羊毛へのオゾン供給量は、5.37%owfであった。

$$25\text{g/m} \times 9 \times 1/1.66 = 135.5\text{g wool}$$

$$135.5\text{g} \times 0.55\text{m/min} \times \text{接触時間 } 2\text{min} = 149.05\text{g wool}$$

$$4\text{g/min (O}_3\text{)} \times 2\text{min} = 8\text{g (O}_3\text{)}$$

$$8\text{g}/149.05\text{g} \times 100 = 5.37\% \text{ owf O}_3$$

処理された羊毛スライバーをギル掛けして、Z500×S300の撚りで2/48Nmのメリヤス糸に紡績し、カバー・ファクター(CF)0.41の編み密度に編み立て、キューベックス試験機による1時間及び3時間の連続洗濯試験、更にICIピリング試験機による5時間のピリング試験を行い、紡績糸の強度、伸度を測定し、羊毛表面の改質状態を見るために、1gの処理スライバーをギルで開繊し1リッターのビーカーに蒸留水800mLを入れ、このスライバーを水面に浮かべてその沈降状況を観測した。

【0058】

試験結果を表1に示す。処理羊毛スライバーはソフトで白度もあり、更に、実施例1のオゾン供給量よりも約3.6倍増加させることによって、防縮性もウール・マークの耐洗濯性基準より遥かに少なく、ICIピリング試験の5時間でも5級という高度の抗ピリング性を示した。オゾンの反応量を増加させた関係上、紡績糸の強度、伸度は多少低下し、撥水機能も、塩素処理羊毛の場合、完全に水面下に沈降するが、この処理を施された羊毛は天然の未処理羊毛と比較すると多少低下していた。

【0059】

【表 1】

	2/48Nm, Z500×S300 メリヤス系		C F 0.41編地				撥水性 (沈降法) 目視観察	白度	風合い
			フェルト収縮試験 (Cubex)		ヒリング試験 (ICI)				
			強力 (g)	伸度 (%)	1 時間 (%面積)	3 時間 (%面積)			
実施例 1	266.8	11.9	-0.49	-0.99	4	天然羊毛と同等	白色	ソフト	
比較例 1	260.7	11.4	59.73	73.15	1	天然羊毛と同等	白色	ソフト	
比較例 2	314.5	16.3	63.11	75.30	1-2	天然羊毛と同等	白色	ソフト	
実施例 2	258.9	9.0	-3.71	-1.52	5	多少低下	白色	ソフト	
未処理	296.5	13.2	70.00	75.00	1	撥水性あり	クリーム色	ソフト	

注：表中のマイナス（－）は伸びを示す。

【発明の効果】

本発明は、塩素系等の有害な薬剤を使用することなく、獣毛繊維に、欠点であった乏しい形態安定性を、その特徴である撥水性を損なうことなく、更に繊維物性を低下することなく、改良し、優れた防縮性および抗ピリング性を同時に付与することができる。加えて本発明の方法によれば連続処理が可能であり、工業化の点でも極めて利用価値が高い。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の方法に使用する加工装置の側面図。

【図 2】 オゾン処理方法を説明する図。

【図 3】 未処理羊毛（乾燥状態）の表面の走査電子顕微鏡写真。

【図 4】 未処理羊毛（湿潤状態）の表面の走査電子顕微鏡写真。

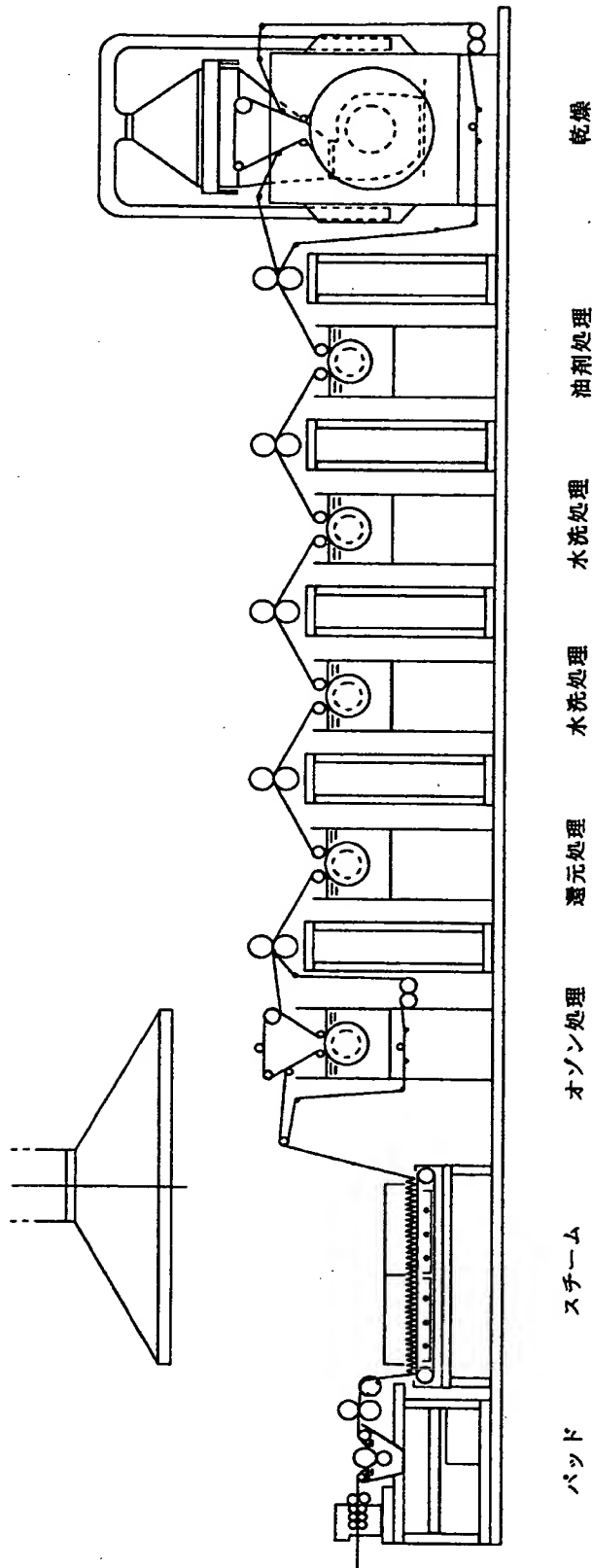
【図 5】 実施例 1 により処理された羊毛（湿潤状態）の表面の走査電子顕微鏡写真。

【符号の説明】

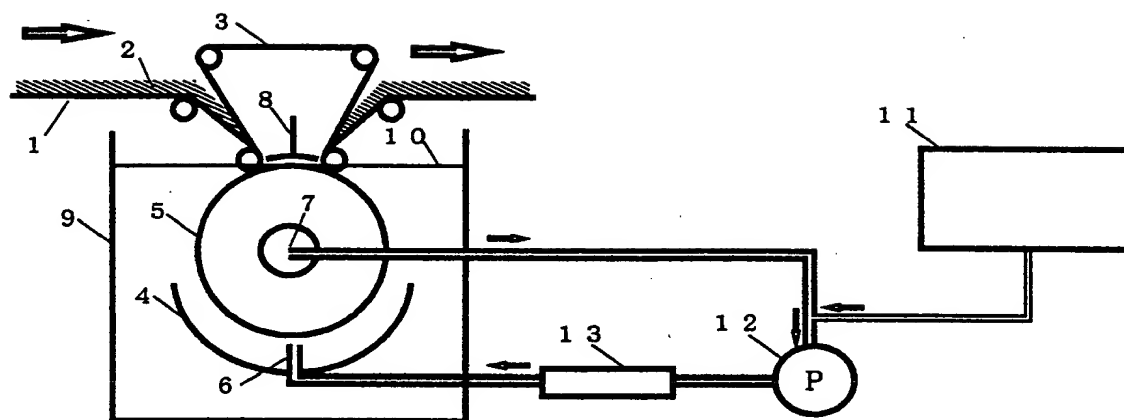
- 1 : オゾン処理装置のメッシュベルト（外）
- 2 : 原料獣毛繊維（一次酸化処理を受けた獣毛繊維）
- 3 : オゾン処理装置のメッシュベルト（内）
- 4 : オゾン処理装置のドラムカバー（超微細気泡飛散防止装置）
- 5 : オゾン処理装置のサクシヨンドラム
- 6 : オゾン・酸素混合ガス含有液の吹出口
- 7 : サクシヨン口
- 8 : 液吸込防止板
- 9 : オゾン処理槽
- 10 : オゾン処理液液面
- 11 : オゾン発生器
- 12 : オゾン・酸素混合ガス含有液循環用ポンプ
- 13 : ラインミキサー。

【書類名】 図面

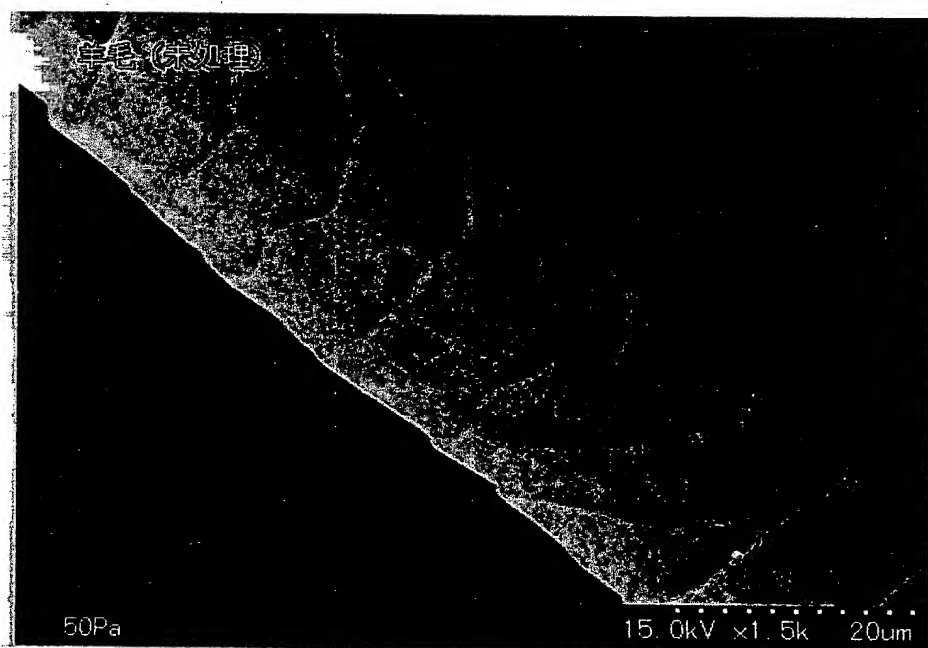
【図 1】



【図2】



【図3】



【図4】



【図5】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 獣毛繊維本来の風合いおよび撥水性を損なうことなく、且つ環境への負荷を少なくすることを考慮して、塩素剤を使用せずに獣毛繊維に防縮性と抗ピリング性を同時に付与する連続処理方法を提供する。

【解決手段】 獣毛繊維を、前もって酸化剤でその表層部分を一次酸化し、水性処理液中で、オゾンを経ミクロン以下の超微細気泡として含んだ該水性処理液を吹き付けて該繊維に衝突させてオゾンガスによる気相反応させた後、還元剤で処理する獣毛繊維の処理方法。特に、オゾンの超微細気泡化をラインミキサーを用いて行う上記の獣毛繊維の処理方法。水性処理液中の超微細オゾン気泡を、処理反応槽から飛散させないために、該気泡を該繊維上に集める装置を用いる方法。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001096]

1. 変更年月日 1990年 8月29日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 岡山県倉敷市本町7番1号  
氏 名 倉敷紡績株式会社